

Rec'd PCT/PTO 16 DEC 2004

10/517 6 PCT/JP03/07686

04.07.03 2

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

REC'D 22 AUG 2003

WIPO PCT

出願年月日 2002年12月 6日
Date of Application:

出願番号 特願2002-355022
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP2002-355022]

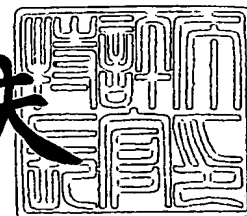
出願人 日立金属株式会社
Applicant(s):

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 8月 8日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願
【整理番号】 KU02105
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 B21B 11/00
C04B 38/00
B01J 35/04

【発明者】

【住所又は居所】 栃木県真岡市鬼怒ヶ丘 1 1 番地 日立金属株式会社素材
研究所内

【氏名】 諏訪部 博久

【発明者】

【住所又は居所】 福岡県京都郡苅田町長浜町 3 5 番地 日立金属株式会社
九州工場内

【氏名】 大坪 靖彦

【特許出願人】

【識別番号】 000005083
【氏名又は名称】 日立金属株式会社
【代表者】 本多 義弘

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2002-175372
【出願日】 平成14年 6月17日

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2002-262088
【出願日】 平成14年 9月 6日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010375
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】

図面 1

【物件名】

要約書 1

【プルーフの要否】

要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 セラミックハニカム構造体及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 セラミック杯土を押出成形し、乾燥、焼成して得られる、外皮を有するセラミックハニカム構造体であって、前記外皮と接するハニカム構造体の周縁部は、焼成前に除去加工されたことを特徴とするセラミックハニカム構造体。

【請求項 2】 セラミック杯土を押出成形し、乾燥、焼成して得られる、外皮を有するセラミックハニカム構造体であって、前記乾燥後のセラミックハニカム乾燥体の周縁部が除去加工された後、該セラミックハニカム乾燥体を焼成して得たセラミックハニカム焼成体の外周面に外皮が形成されてなることを特徴とする請求項 1 記載のセラミックハニカム構造体。

【請求項 3】 セラミック杯土を押出成形し、乾燥、焼成して得られる、外皮を有するセラミックハニカム構造体であって、前記乾燥後のセラミックハニカム乾燥体の周縁部が除去加工され、周縁部を除去加工されたセラミックハニカム乾燥体の外周面に外皮が形成された後に、焼成が行われることを特徴とする請求項 1 記載のセラミックハニカム構造体。

【請求項 4】 前記セラミックハニカム乾燥体の焼成を行うにあたり、セラミックハニカム乾燥体の開口端面を焼成台の上に載せて焼成した後、セラミックハニカム焼成体の焼成台と当接した開口端面が除去加工されていることを特徴とする請求項 1 乃至 3 記載のセラミックハニカム構造体。

【請求項 5】 前記セラミックハニカム乾燥体周縁部の除去加工は、焼成操作によりハニカム乾燥体からハニカム焼成体に至る寸法変化の程度を予測し、該予測された寸法に従ってセラミックハニカム乾燥体周縁部の除去加工が行われることを特徴とする請求項 1 乃至 4 記載のセラミックハニカム構造体。

【請求項 6】 アイソスタティック強度が 1.5 MPa 以上であることを特徴とする請求項 1 乃至 5 に記載のセラミックハニカム構造体。

【請求項 7】 前記焼成後に、外皮の少なくとも一部が除去されていることを特徴とする請求項 1 乃至 6 に記載のセラミックハニカム構造体。

【請求項 8】 セラミック杯土を押出成形し、乾燥、焼成し、セラミックハニカム構造体とするセラミックハニカム構造体の製造方法において、前記乾燥後のセラミックハニカム乾燥体の周縁部を除去加工した後、該セラミックハニカム乾燥体を焼成して得たセラミックハニカム焼成体の外周面に外皮を形成することを特徴とするセラミックハニカム構造体の製造方法。

【請求項 9】 セラミック杯土を押出成形し、乾燥、焼成し、セラミックハニカム構造体とするセラミックハニカム構造体の製造方法において、前記乾燥後のセラミックハニカム乾燥体の周縁部を除去加工し、周縁部を除去加工されたセラミックハニカム乾燥体の外周面に外皮が形成された後に、焼成を行うことを特徴とするセラミックハニカム構造体の製造方法。

【請求項 10】 前記セラミックハニカム乾燥体の焼成を行うにあたり、セラミックハニカム乾燥体の開口端面を焼成台の上に載せて焼成した後、セラミックハニカム焼成体の焼成台と当接した開口端面を除去加工することを特徴とする請求項 8 乃至 9 記載のセラミックハニカム構造体の製造方法。

【請求項 11】 前記セラミックハニカム乾燥体周縁部の除去加工は、焼成操作によりハニカム乾燥体からハニカム焼成体に至る寸法変化の程度を予測し、該予測された寸法に従ってセラミックハニカム乾燥体周縁部の除去加工を行うことを特徴とする請求項 8 乃至 10 記載のセラミックハニカム構造体の製造方法。

【請求項 12】 前記焼成後に、外皮の少なくとも一部を除去することを特徴とする請求項 8 乃至 11 に記載のセラミックハニカム構造体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はセラミックハニカム構造体の製造方法に関する。

【0002】

【従来技術】

地域環境や地球環境の保全面から、自動車などのエンジンの排気ガスに含まれる有害物質を削減するため、排気ガス浄化用の触媒コンバータが用いられている。最近では、ディーゼルエンジンからの排気ガスに含まれる黒鉛微粒子などを捕集

するために多孔質なセラミックハニカム構造体（以下、「セラミックハニカム構造体」を略して「ハニカム構造体」という）を用い、このハニカム構造体のセル開口部の両端を交互に目封じした排気ガス浄化フィルタが使用されてきている。

【0003】

図2はハニカム構造体の斜視図である。図2に示すように、通常、ハニカム構造体1は、外皮2とその内周側に各々直交する隔壁4により形成された多数のセル5を有する。そして、ハニカム構造体1は、金属製収納容器（図示せず）内で動かないように、収納容器内周面とハニカム構造体の外周面との間に配置された把持部材により強固に把持されて収納されている。

【0004】

ハニカム構造体1は、従来、以下の工程で製造されている。

コーゼライト生成原料粉末と、成形助剤、造孔剤と水を、混合、混練して得たセラミック坯土を特殊金型を通じて押出成形することにより、外皮2や隔壁4が形成されたハニカム構造を有する成形体を得る。次に、乾燥炉で、成形体中の水分などを蒸発乾燥させ、更に焼成炉により、成形体中のバインダ等の成形助剤等を除去した後、所定温度下で焼成して、所定の形状と強度を持ち、隔壁4に微細な細孔を持つハニカム構造体1を得ていた。

【0005】

さて、ディーゼルエンジン用の、例えば、外径が150mm以上で長さが150mm以上の大型セラミックハニカム構造体や、セル壁4の厚さが0.2mm以下と薄いハニカム構造体1を製造する場合、押出成形時に、成形体の自重が大きすぎたり、成形体自身の強度が不十分であったりすることから、自重を支えきれず、外皮2の周縁部の隔壁4が潰れたり変形し、焼成後に所定の強度が得られないという問題があった。

【0006】

この問題に対して、セラミック坯土を押出成形、乾燥、焼成してハニカム構造を有する焼成体とした後、このハニカム構造を有する焼成体の外皮2とその周縁部を研削加工によって所定直径寸法より小さくする除去加工を行い、除去加工した外周面にコーティング材を塗布、乾燥、硬化させて外皮を形成する発明の記載

がある（例えば、特許文献1参照）。この特開平3-275309号公報に記載の発明によれば、ハニカム構造を有する焼成体の外皮2とその周縁部を研削加工で除去しているので、周縁部の変形したセルを除くことができ、機械的強度を高くできる。また、ハニカム構造を有する焼成体全体の真円度が悪い場合にも、研削加工により真円度を高めた後に外皮を形成することにより、寸法精度が向上される、としている。

【0007】

【特許文献1】

特開平3-275309号公報

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、前記特開平3-275309号公報に記載の発明では、以下のような問題点があった。

外径が150mm以上長さが150mm以上の大型ハニカム構造体や、隔壁の厚さが0.15mm以下の薄壁ハニカム構造体の押出成形時に発生する成形体周縁部のセルの潰れや、変形等の不具合を有する成形体は、成形、乾燥に伴う残留応力を有することになるため、これら不具合を持ったまま焼成を行うと、残留応力を開放しようと、不具合箇所から亀裂が進展し、焼成体全体に割れが進展することがあった。この割れは焼成体の周縁部を除去加工しても完全に除去できない場合もあり、製造歩留まりを低下させるという問題点があった。

また、セラミックハニカム焼成体の周縁部を除去加工する際に、焼成体は硬く脆いので、周縁部除去加工後の拡大図を図3に示すように、外周面の最外周に位置し、外部との間の隔壁を有しない外部に開口する凹溝31を構成する隔壁34は、カケが生じ易く隔壁の一部が欠損した不完全な凹溝31aのような形状になり易く、このような凹溝に外皮を形成しても、隔壁と外皮との接着面積が小さくなり、外皮強度(アイソスタティック強度)が低下したり、外皮がハニカム本体から剥離し易くなるという問題があった。このようなハニカム構造体を触媒コンバーターや微粒子捕集用フィルターとして使用した場合、エンジン振動や路面振動により、外皮がハニカム構造体から剥離し、収納容器内で適切な把持力が確保さ

れなくなるため、ハニカム構造体が収納容器内で動き、場合によってはハニカム構造体が破損することがある。

さらに、前記特開平3-275309号公報に記載の発明では、セラミックハニカム焼成体の周縁部を除去する加工方法については、研削加工が好ましいとされ、その加工条件は周速750～2100m/分で高速回転する砥石を用い、加工速度は0.7～0.9mm/分が好ましい範囲とされている。そして、ハニカム構造体のような隔壁構造の場合は、隔壁が加工工具と断続的に衝突する所謂断続加工となることから、送りや切り込みなどの加工量を小さく押さえざるを得ず、加工時間が膨大になるという問題点があった。また、焼成体は硬くて脆いため研削加工に使用する研削砥石はダイヤモンド砥石のような高価な砥石を使う必要があった。

【0009】

従って、本発明の課題は、ハニカム構造体の成形時に外皮及びその近傍に発生する変形したセルを除去する工程を適切に選択することで、焼成時に割れが進展しにくく、ハニカム構造体の外周面に、外部との間の隔壁を有しない外部に開口する凹溝を確実に形成し、そのために外皮とハニカム本体とが剥離し難く、優れたアイソスタティック強度を有し、かつ周縁部の除去加工の効率が向上できるハニカム構造体及びその製造方法を得ることにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】

本第1発明のセラミックハニカム構造体は、セラミック杯土を押出成形し、乾燥、焼成して得られる、外皮を有するセラミックハニカム構造体であって、前記外皮と接するハニカム構造体の周縁部は、焼成前に除去加工されたことを特徴とする。

本第1発明のセラミックハニカム構造体において、乾燥後のセラミックハニカム乾燥体の周縁部が除去加工された後、該セラミックハニカム乾燥体を焼成して得たセラミックハニカム焼成体の外周面に外皮が形成されていることが好ましい。

【0011】

また、本第1発明のセラミックハニカム構造体において、乾燥後のセラミックハニカム乾燥体の周縁部が除去加工され、周縁部を除去加工されたセラミックハニカム乾燥体の外周面に外皮が形成された後、焼成されることが好ましい。

【0012】

また、本第1発明のセラミックハニカム構造体において、前記セラミックハニカム乾燥体の焼成を行うにあたり、セラミックハニカム乾燥体の開口端面を焼成台の上に載せて焼成した後、セラミックハニカム焼成体の焼成台と当接した開口端面が除去加工されていることが好ましい。

また、本第1発明のセラミックハニカム構造体において、セラミックハニカム乾燥体周縁部の除去加工は、焼成操作によりハニカム乾燥体からハニカム焼成体に至る寸法変化の程度を予測し、該予測された寸法に従ってセラミックハニカム乾燥体周縁部の除去加工が行われることが好ましい。

【0013】

更に、本第1発明のセラミックハニカム構造体において、アイソスタティック強度が1.5MPa以上であることが好ましい。

また、焼成後に、外皮の少なくとも一部が除去されていることが好ましい。

【0014】

本第2発明のセラミックハニカム構造体の製造方法は、セラミック杯土を押出成形し、乾燥、焼成し、セラミックハニカム構造体とするセラミックハニカム構造体の製造方法において、前記乾燥後のセラミックハニカム乾燥体の周縁部を除去加工した後、該セラミックハニカム乾燥体を焼成して得たセラミックハニカム焼成体の外周面に外皮を形成することを特徴とする。

【0015】

また、本第3発明のハニカム構造体の製造方法は、セラミック杯土を押出成形し、乾燥、焼成し、セラミックハニカム構造体とするセラミックハニカム構造体の製造方法において、前記乾燥後のセラミックハニカム乾燥体の周縁部を除去加工し、周縁部を除去加工されたセラミックハニカム乾燥体の外周面に外皮が形成された後、焼成されることが特徴とする。

【0016】

本第2及び第3発明のセラミックハニカム構造体の製造方法において、前記セラミックハニカム乾燥体の焼成を行うにあたり、セラミックハニカム乾燥体の開口端面を焼成台の上に載せて焼成した後、セラミックハニカム焼成体の焼成台と当接した開口端面を除去加工することが好ましい。

また、本第2及び第3発明のセラミックハニカム構造体の製造方法において前記セラミックハニカム乾燥体周縁部の除去加工は、焼成操作によりハニカム乾燥体からハニカム焼成体に至る寸法変化の程度を予測し、該予測された寸法に従ってセラミックハニカム乾燥体周縁部の除去加工を行うことが好ましい。

そして、焼成後に、外皮の少なくとも一部を除去することが好ましい。

【0017】

次に本発明の作用効果について説明する。

本第1発明において、外皮と接するハニカム構造体の周縁部の一部は、焼成前に除去加工されていることから、押出成形時に生じた外皮及びその近傍のセルの変形部分が焼成前に除去されるので、焼成時に、これらを起点として亀裂がハニカム構造体に進展する恐れが少なくなり、焼成時に発生する割れを少なくすることが出来、製造歩留まりを向上させることができるのである。

また、外皮と接するハニカム構造体の周縁部は、焼成前の乾燥体の状態で除去加工されているため、乾燥体は有機バインダー等の成形助剤により強化されていることから、焼成体の周縁部を除去加工する際に発生していた、外周部の最外周に位置し、外部との間の隔壁を有しない外部に開口する凹溝を構成する隔壁のカケの問題が生じ難く、隔壁の一部が欠損した不完全な凹溝31aに成り難いため、隔壁と外皮との接着面積が十分確保でき、外皮強度(アイソスタティック強度)が低下したり、外皮がハニカム本体から剥離し易くなるという問題が発生し難くなるのである。

さらに、外皮と接するハニカム構造体の周縁部は、焼成前の乾燥体の状態で除去加工されているので、焼成体の周縁部を除去加工する際のように研削加工の必要がなく、切削加工が可能となるため、加工に要する時間を短縮できる。また、ダイヤモンド砥石を使用する必要がなく、超硬バイト等を使用することができるため、加工費用を低減することが可能となる。

【0018】

本第1発明において、乾燥後のセラミックハニカム乾燥体の周縁部が除去加工された後、該セラミックハニカム乾燥体を焼成して得たセラミックハニカム焼成体の外周面に外皮が形成されている場合には、セラミックハニカム乾燥体の周縁部の除去加工によって形成された、乾燥体の外周面に位置し、外部との間に隔壁を有しない外部に開口する凹溝が、焼成後の焼成体の外周面においても凹溝を構成し、この凹溝に外皮を形成するための塗布材を塗布、必要に応じて乾燥、焼成を施し、外皮と凹溝を構成する隔壁を一体化せしめることで、隔壁と外皮との接着面積が大きくなるため、外皮がハニカム本体から剥離し難くなり、優れたアイソスタティック強度が得られる。

ここで、周縁部とは、ハニカム構造体の外皮とそれよりも内周側の隔壁のことを指し、除去加工する際に少なくとも外周面から2セル分以上除去することが好ましく、3から4セル分除去すると更に好ましい。

ここで、外皮を形成するために塗布する塗布材としては、コーージェライト、シリカ、アルミナ、ムライト、炭化珪素、窒化珪素等の耐熱性セラミックス骨材粒子にセラミックファイバー、セメント、無機バインダー等を単独で或いは混合して用いることが好ましく、更に必要に応じて有機バインダー等を混合しても良いが、これらに限定されるものではない。上記セラミックハニカム構造体を構成する材料と同材質の骨材を選定すると、外皮と隔壁の熱膨張係数差を小さく押さえられることからより好ましい。

尚、本第1発明において、セラミックハニカム乾燥体の周縁部を除去加工した後、該セラミックハニカム乾燥体を焼成して得たセラミックハニカム焼成体の外周面を仕上げ加工した後に、外皮を形成しても良い。また、本第1発明において、セラミックハニカム乾燥体の周縁部を除去加工した後、該セラミックハニカム乾燥体を焼成して得たセラミックハニカム焼成体の外周面に外皮を形成した後は、用途に応じてこの外皮の外周面を再度加工しても良い。

【0019】

更に、本第1発明において、前記乾燥後のセラミックハニカム乾燥体の周縁部が除去加工され、周縁部を除去加工されたセラミックハニカム乾燥体の外周面に

外皮が形成された後、焼成されている場合には、セラミックハニカム乾燥体の周縁部の除去加工によって形成された、乾燥体の外周面に位置し、外部との間に隔壁を有しない外部に開口する凹溝に外皮を形成するための塗布材を塗布後、必要に応じて乾燥、焼成を施し、外皮と凹溝を構成する隔壁を一体化せしめることで、隔壁と外皮との接着面積が大きくなるため、外皮がハニカム本体から剥離し難くなり、優れたアイソスタティック強度が得られる。

ここで、乾燥体の外周面に位置し、外部との間に隔壁を有しない外部に開口する凹溝に外皮を形成するための塗布材を塗布後、この塗布材とハニカム乾燥体を同時に焼成を行うことから、両者間の焼成一体化が図られ、凹溝を構成する隔壁と外皮との接着強度を大きくとれるため、特に好ましい。

尚、乾燥体の周縁部を除去加工し、外皮を形成した後に焼成を行った後は、用途に応じてこの外皮の外周面を加工しても良い。

【0020】

ここで、外皮を形成するために塗布する塗布材としては、上記セラミックハニカム構造体を構成する材料と同材質又は近似させた例えばコーージェライト、シリカ、アルミナ、ムライト、炭化珪素、窒化珪素等の材料であることが好ましい。より好ましくは上記セラミックハニカム構造体を構成する材料の出発原料と同種類の原料粉末で構成される塗布材である。塗布材を塗布後にセラミックハニカム乾燥体と塗布材を同時に焼成することから、焼成に伴う両者の寸法変化を同一にして、焼成割れを防ぐことができると共に、凹溝を構成する隔壁と外皮とが焼成後に焼成一体化され、ハニカム本体と外皮との接合強度を大きくすることができるためである。必要に応じて上記塗布材に有機バインダー等を混合しても良いが、これらに限定されるものではない。

【0021】

更に、本発明において、前記セラミックハニカム乾燥体の焼成を行う際に、セラミックハニカム乾燥体の開口端面が焼成台の上に当接するように載せて焼成された後、セラミックハニカム焼成体の焼成台と当接した開口端面を除去加工することにより、ハニカム構造体の外皮厚さの均一化が図れる。

上記の理由について、セラミックハニカム乾燥体の周縁部が除去加工された後

、焼成して得たセラミックハニカム焼成体の外周面に外皮を形成する例を用いて説明する。

一般に、セラミックスの焼成操作により乾燥体から焼成体に至る過程で、セラミックスの焼成反応が進むことから、寸法変化が発生する。この寸法変化はハニカム構造体全体に亘って一様に起こる場合は問題ないが、ディーゼルエンジンの排ガス浄化に使用されるような外径150mm以上、長さ150mm以上の大型セラミックハニカム構造体の場合は、セラミックスの材質選定にもよるがセラミックハニカム構造体の各所で寸法変化の程度が異なる場合がある。例えば、焼成の際にハニカム乾燥体を載置する焼成台と当接する開口端面が、焼成台による拘束で、寸法変化の程度に影響を受ける場合がある。図4に一例の概略図を示すように、図4(a)に示す乾燥体加工終了の段階では乾燥体各所の外径が一様であったのに対し、(b)に示す焼成後の段階では、焼成台に当接する開口端面が、焼成台による拘束を受け、外径が大きくなったり、真円度が悪くなる場合があった。一方、外皮形成の方法は、図6(a)に概略図を示すように、乾燥体で周縁部を除去加工された後に焼成されたセラミックハニカム焼成体の外径より大きく、外皮形成後のハニカム構造体と同一の外径を有する2個の円盤状挟持用部材51で、セラミックハニカム焼成体46の両端面を挟み込み、挟持用部材とセラミックハニカム焼成体の外周面の間50を埋めるように外皮形成用の塗布剤を充填する方法で行う。このとき、このセラミックハニカム焼成体の外径寸法が各所で異なる、図4(b)に示すセラミックハニカム焼成体42のような場合、図6(b)に示すように、外皮52の厚さが、セラミックハニカム構造体の中で不均一となり、このような外皮厚さの不均一を有するハニカム構造体は、外皮厚さの厚いところで、熱衝撃による亀裂が発生し易いといった問題の発生することがあった。

このため、図4(c)に示すように焼成台に当接する開口端面を除去加工することによりセラミックハニカム焼成体の外径の均一化が図れ、ひいては均一厚さの外皮が得られるのである。

【0022】

更に本発明において前記セラミックハニカム乾燥体周縁部の除去加工を、焼成

操作によりハニカム乾燥体からハニカム焼成体に至る寸法変化の程度を予測し、該予測された寸法に従ってセラミックハニカム乾燥体周縁部の除去加工を行うことによっても、ハニカム構造体の外皮厚さの均一化を図ることができる。

例えば、同一条件で成形した成形ロットの中から、乾燥体を抜き取り、先行試験による焼成を行い、図4(a)に示す乾燥体の形状が図4(b)に示すような焼成体の形状へと寸法変化の程度があることが判った場合は、ハニカム構造体の各部の寸法変化率を求め、これに従い乾燥体を図5(a)に示す乾燥体45形状に加工を行うことにより、図5(b)に示す焼成後の寸法精度の良好な焼成体46を得ることが可能になるのと共に、焼成台との当接面を除去加工する必要もないので、材料歩留まりが向上するのでより好ましい。この焼成体に図6に示す円盤状挟持部材51を用いて外皮を形成することにより外皮厚さの均一なハニカム構造体を得られる。

以上は、乾燥体から焼成体に至る外形寸法の変化の程度がハニカム構造体の流路方向で異なる例について概略図を用いて説明したが、ハニカム構造体の断面形状が隔壁の方向で異なる様な場合、例えば乾燥体断面の外周縁が円形状であったものが焼成後に略楕円形状に変化するような場合についても、3次元測定器で求めた乾燥体から、焼成体に至る寸法変化の程度に基づき、乾燥体の除去加工寸法を決定し、この決定された寸法に従い、3次元加工機等を使用することによって乾燥体を加工できることは言うまでもない。

【0023】

本第1発明において、セラミックハニカム構造体のアイソスタティック強度が1.0MPa以上の場合には、外皮とハニカム構造体とが剥離し難く、収納容器内で適切な把持力が確保され、ハニカム構造体が収納容器内で動き、場合によってはハニカム構造体が破損することが少なくなる。アイソスタティック強度は1.5MPa以上あれば好ましい。

【0024】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態を実施例を基に詳細に説明する。

(実施例1)

図1(a)に示す工程図、及び図2に基づき説明する。

先ず、カオリン、タルク、シリカ、アルミナなどの粉末を調整して、質量比で、 SiO_2 : 48~52%、 Al_2O_3 : 33~37%、 MgO : 12~15%を含むようなコージェライト生成原料粉末とした。また、コージェライト生成原料粉末には、成形助剤としてメチルセルロース及びヒドロキシプロピルメチルセルロースをコージェライト化原料100質量部に対して総量で7質量部配合添加し、また、造孔剤としてグラファイトを適量添加し、乾式で十分混合した。次に、規定量の水を添加して更に十分な混練を行って坏土を生成した。

【0025】

次に、坏土を押出成形用金型で押出成形し、更に切断して、外皮2と隔壁4とが一体に形成されたハニカム構造を有する成形体とした。次に、この成形体について、誘電乾燥炉で加熱して乾燥を行い成形体中の水分を蒸発させて乾燥体とした。

【0026】

次に、旋盤上の加工治具に乾燥体を把持して回転数260rpmで回転させ、刃物台に取り付けた超硬バイトで乾燥体の外周面周縁部を切込み5mm、送り1.0mm/秒の条件で除去加工し、外皮2とその周縁部の変形したセルがある3セル分を除去した。この周縁部を除去加工された乾燥体の外周部の最外周に位置し、外部との間の隔壁を有しない外部に開口する凹溝が形成される。

【0027】

次に、周縁部を加工除去された乾燥体を、一方の開口端面がハニカム構造の焼成台に当接するように載置し、焼成炉に入れて、室温から500℃までの昇温速度5℃/時間、500℃~1425℃までの昇温速度20℃/時間で昇温して最高温度で10時間保持することにより焼成を行い、その後、徐々に冷却を行った。その結果、焼成後、外径264.7~265.7mmで長さ300mm、隔壁4の厚さ0.3mm、セル5のピッチ1.5mm、細孔の気孔率が65%であるハニカム焼成体を得た。

【0028】

そして、外皮用の材料として、コージェライト骨材とバインダーからなるコー

ティング材料を準備した。コーティング材料に使用したコーゼライト骨材には、平均粒径 $10\mu\text{m}$ のコーゼライト粒子を使用し、無機バインダーには、コロイダルシリカを使用し、コーゼライト粒子100質量部に対して、コロイダルシリカを7質量部の割合に調整した。これに有機バインダー、水を加え、ペースト状のコーティング材料として使用した。そして、周縁部を加工除去されたハニカム乾燥体を焼成して得たハニカム焼成体を図6に示す挟持部材で挟み込み、外周面に外径が 266.7mm となるように塗布した。その後、 120°C 2時間の条件で塗布材中の水分を乾燥させ、 850°C 2時間の条件で外皮を焼成させた。このときの、外皮厚さは $0.5\text{mm}\sim 1.5\text{mm}$ であった。

【0029】

上記作成されたハニカム構造体のアイソスタティック強度を測定した。アイソスタティック強度は、社団法人自動車技術会発行の自動車規格(JASO) M505-87に基づき、セラミックハニカム構造体1の上下面に厚さ 10mm のアルミ板を当てて両端を密閉すると共に側面外周を厚さ 2mm ゴムで密着し試料とした。そして、この試料を圧力容器内に入れ、圧力容器内に水を導入し、圧力容器内の圧力を増加して試料を破壊させ、破壊時の圧力(MPa)を測定した。この破壊時の圧力が 1.0MPa 以上であったものを合格とし、 1.0MPa 以上 1.5MPa 未満であったものを○、 1.5MPa 以上であったものを◎、 1.0MPa 未満であったものをNGとして×で評価した結果を表1に示す。

また、得られたセラミックハニカム構造体に対して、耐熱衝撃性の評価を行った。耐熱衝撃性の評価試験は、一定温度(室温 $+450^{\circ}\text{C}$)に加熱された電気炉中にセラミックハニカム構造体を挿入して30分間保持し、その後室温に急冷し、目視観察でクラックの有無を確認した。また、クラックが発見されない場合は、電気炉の温度を 25°C 温度を上昇させ同様の試験を行い、クラックが発生するまで繰り返した。そしてクラックが発見されなかった最高温度差温度差(加熱温度-室温)を耐熱衝撃温度とした。このときの耐熱衝撃温度差が 500°C 以上であったものを合格として○、 550°C 以上であったものを特に優れているとして◎、 500°C 未満であったものをNGとして×で評価した結果を表1に示す。

【0030】

(実施例 2)

図 1 (b) に示す工程図、及び図 2 に基づき説明する。

実施例 1 と同様に、原料混合・混練・坯土調整、押出成形、乾燥し周縁部加工を行った。

【0031】

次に、外皮用の材料として、カオリン、タルク、シリカ、アルミナなどの粉末を調整して、質量比で、 SiO_2 : 48~52%、 Al_2O_3 : 33~37%、 MgO : 12~15%を含むようなコージェライト生成原料粉末とし、この粉末 100 質量部にメチルセルロースを 0.5 質量部添加し、これに分散剤、水を加えて塗布可能なペースト状の塗布材を準備した。そして、周縁部を加工除去されたハニカム乾燥体を図 6 に示す挟持部材で挟み込み、乾燥体の外周面に、焼成後の外皮厚さが約 1.6 mm となるよう塗布、乾燥させ、外皮 2 を形成した。

【0032】

次に、外皮 2 をコーティングした乾燥体を、一方の開口端面がハニカム構造の焼成台に当接するように載置し、焼成炉に入れ、実施例 1 と同様の条件で 1425℃まで昇温して焼成を行い、その後、徐々に冷却を行った。そして、焼成後、外径 266.7~267.7 mm で長さ 300 mm、隔壁 4 の厚さ 0.3 mm、セル 5 のピッチ 1.5 mm、細孔の気孔率が 65% のハニカム焼成体とした。ここで外皮材塗布後の焼成時に寸法変化に伴い、外径寸法が 266.7~267.7 mm となったため、外径の大きい箇所を除去加工することにより、外径が 266.7 mm と成るようにした。このときの外皮の厚さは 0.6 mm~1.6 mm であった。

【0033】

上記作成されたハニカム構造体のアイソスタティック強度及び耐熱衝撃温度を実施例 1 と同様に測定した結果を表 1 に示す。

【0034】

(比較例)

従来技術である乾燥後に周縁部を除去することなしに、焼成後に周縁部を除去加工した例を示す。

カオリン、タルク、シリカ、アルミナなどの粉末を調整して、質量比で、 SiO_2 : 48~52%、 Al_2O_3 : 33~37%、 MgO : 12~15%を含むようなコージェライト生成原料粉末とした。また、コージェライト生成原料粉末には、成形助剤としてメチルセルロース及びヒドロキシプロピルメチルセルロースをコージェライト化原料100質量部に対して総量で7質量部配合添加し、また、造孔剤としてグラファイトを適量添加し、乾式で十分混合した。次に、規定量の水を添加して更に十分な混練を行って坏土を生成した。

【0035】

次に、坏土を押出成形用金型で押出成形し、更に切断して、外皮2と隔壁4とが一体に形成されたハニカム構造を有する成形体とした。尚、成形体周縁部には成形体の自重の影響により変形したセル壁が存在していた。

【0036】

次に、この成形体について、誘電乾燥炉で加熱して乾燥を行い成形体中の水分を蒸発させて乾燥体とした。

【0037】

この乾燥体を、一方の開口端面がハニカム構造の焼成台に当接するように載置し、焼成炉に入れ、実施例1と同様の条件で1425℃まで昇温して焼成を行い、その後、徐々に冷却を行った。そして、外径274.7mmで長さ300mm、隔壁4の厚さ0.3mm、セル5のピッチ1.5mm、細孔の気孔率65%のハニカム構造体1が得られたが、成形体周縁部の変形したセルの影響により焼成体に割れの発生するものが多かった。

【0038】

次に、上記焼成工程で割れの発生が無かった焼成体を、外周研削盤に取り付け、焼成体の周縁部を約4.5mm(3セル分)除去し、外径265.7mmになるまで研削加工を行い、外皮とその周縁部の変形した隔壁を除去した。このとき使用したダイヤモンド砥石の収束は2000m/分、送り速度は0.5mm/分であった。この周縁部を除去加工された乾燥体の外周部の最外周に位置し、外部との間の隔壁を有しない外部に開口する凹溝が形成されるが、凹溝を構成する隔壁には、除去加工時にカケの発生するものが多かった。

【0039】

そして、実施例1と同様外皮用の材料として、コージェライト骨材とバインダーからなるコーティング材料を準備した。コーティング材料に使用したコージェライト骨材には、平均粒径 $10\mu\text{m}$ のコージェライト粒子を使用し、無機バインダーには、コロイダルシリカを使用し、コージェライト粒子100質量部に対して、コロイダルシリカを7質量部の割合に調整した。これに有機バインダー、水を加え、ペースト状のコーティング材料として使用した。そして、周縁部を加工除去されたハニカム乾燥体を焼成して得たハニカム焼成体の外周面に $0.8\sim 1.2\text{mm}$ の厚さで塗布した。その後、 120°C 2時間の条件で塗布材中の水分を乾燥させ、 850°C 2時間の条件で外皮を焼成させた。

上記作成されたハニカム構造体のアイソスタティック強度及び耐熱衝撃温度を実施例1と同様に測定した結果を表1に示す。

【0040】

(実施例3)

実施例1と同様の方法により、原料混合・混練・坏土調整、押出成形、乾燥を行い、コージェライト質セラミックハニカム乾燥体を得た。

次に、実施例1と同様に乾燥体の外周面周縁部を除去加工し、外皮2とその周縁部の変形したセルがある3セル分を除去し、乾燥体の外周部の最外周に位置し、外部との間の隔壁を有しない外部に開口する凹溝が形成された乾燥体を得た。尚、このとき乾燥体の長さは、実施例1に対して、焼成体長さに換算して 5.0m 長く加工した。

【0041】

次に、周縁部を加工除去された乾燥体を、実施例1と同様に一方の開口端面がハニカム構造の焼成台に当接するように載置し、焼成炉に入れて、室温から 500°C までの昇温速度 $5^\circ\text{C}/\text{時間}$ 、 $500^\circ\text{C}\sim 1425^\circ\text{C}$ までの昇温速度 $20^\circ\text{C}/\text{時間}$ で昇温して最高温度で10時間保持することにより焼成を行い、その後、徐々に冷却を行った。その結果、焼成後、外径 $264.7\sim 265.7\text{mm}$ で長さ 350mm 、隔壁4の厚さ 0.3mm 、セル5のピッチ 1.5mm 、細孔の気孔率が65%であるハニカム焼成体を得た。その後、ハニカム焼成体の焼成台に当

接していた端面から 50 mm の長さで端部を切断除去することにより、外径 265.5 ~ 265.9 mm で長さ 300 mm のハニカム焼成体とした。

【0042】

そして、外皮用の材料として、実施例 1 と同様の平均粒径 10 μ m のコーゼライト骨材 100 質量部にコロイダルシリカを 7 質量部の割合に調整したペースト状のコーティング材料を準備し、周縁部を加工除去されたハニカム乾燥体を焼成して得たハニカム焼成体の外周面に外径が 266.7 mm となるように塗布した。その後、120℃2 時間の条件で塗布材中の水分を乾燥させ、850℃2 時間の条件で外皮を焼成させた。このときの、外皮厚さは 0.8 mm ~ 1.2 mm であった。

【0043】

上記作成されたハニカム構造体のアイソスタティック強度及び耐熱衝撃温度を実施例 1 と同様に測定した結果を表 1 に示す。

【0044】

(実施例 4)

実施例 1 と同様の方法により、原料混合・混練・坏土調整、押出成形、乾燥を行い、コーゼライト質セラミックハニカム乾燥体を得た。

次に、実施例 1 と同様に乾燥体の周縁部を除去加工し、外皮 2 とその周縁部の変形したセルがある 3 セル分を除去し、乾燥体の外周面の最外周に位置し、外部との間の隔壁を有しない外部に開口する凹溝が形成された乾燥体を得た。尚、このとき乾燥体の外径寸法は、実施例 1 の結果に基づき、図 5 (a) に示すように、乾燥体から焼成体への寸法変化の程度を予め把握した上で、決定した。

【0045】

次に、周縁部を加工除去された乾燥体を、実施例 1 と同様に一方の開口端面がハニカム構造の焼成トチに当接するように載置し、焼成炉に入れて、室温から 500℃までの昇温速度 5℃/時間、500℃~1425℃までの昇温速度 20℃/時間で昇温して最高温度で 10 時間保持することにより焼成を行い、その後、徐々に冷却を行った。その結果、焼成後、外径 265.4 ~ 265.9 mm で長さ 300 mm、隔壁 4 の厚さ 0.3 mm、セル 5 のピッチ 1.5 mm、細孔の気

孔率が65%であるハニカム焼成体を得た。

【0046】

そして、外皮用の材料として、実施例1と同様の平均粒径 $10\mu\text{m}$ のコーゼライト骨材100質量部にコロイダルシリカを5質量部の割合に調整したペースト状のコーティング材料を準備し、周縁部を加工除去されたハニカム乾燥体を焼成して得たハニカム焼成体の外周面に外径が 266.7mm となるように塗布した。その後、 120°C 2時間の条件で塗布材中の水分を乾燥させ、 850°C 2時間の条件で外皮を焼成させた。このときの、外皮厚さは $0.8\text{mm}\sim 1.2\text{mm}$ であった。

【0047】

上記作成されたハニカム構造体のアイソスタティック強度及び耐熱衝撃温度を実施例1と同様に測定した結果を表1に示す。

【0048】

(実施例5)

実施例1と同様の方法により、原料混合・混練・坯土調整、押出成形、乾燥を行い、コーゼライト質セラミックハニカム乾燥体を得た。次いで、セラミックハニカム乾燥体の周縁部を除去加工し、外皮とその周縁部の変形した3セル分を除去し、実施例1と同様に焼成を行うことにより、外周面の最外周に位置し、外部との間の隔壁を有しない外部に開口する凹溝が形成されたセラミックハニカム焼成体を得た。この焼成体は、外径 $264.7\sim 265.7\text{mm}$ 、長さ 300mm 、隔壁厚さ 0.3mm 、セルのピッチ 1.5mm で、気孔率62%であった。そして、外皮用の材料として、平均粒径 $14\mu\text{m}$ の非晶出シリカ骨材粒子100質量部に対してコロイダルシリカ7質量部の割合に調整し、更に有機バインダー、水を加え、ペースト状にしたコーティング材料を準備し、周縁部を加工除去されたハニカム乾燥体を焼成して得たハニカム焼成体を図6に示す挟持部材で挟み込み、外周面に外径が 266.7mm となるように塗布した。その後、 120°C 2時間の条件で塗布材中の水分を乾燥させ、 850°C 2時間の条件で外皮を焼成させた。このときの、外皮厚さは $0.5\text{mm}\sim 1.5\text{mm}$ であった。

上記作成されたハニカム構造体のアイソスタティック強度及び耐熱衝撃温度を

実施例 1 と同様に測定した結果を表 1 に示す。

【0049】

【表 1】

	外皮厚さ (mm)	アイソスタティック 強度	耐熱衝撃 温度
実施例 1	0.5～1.5	○	○
実施例 2	0.6～1.6	◎	○
比較例	0.8～1.2	×	○
実施例 3	0.8～1.2	○	◎
実施例 4	0.8～1.2	○	◎
実施例 5	0.5～1.5	○	○

【0050】

表 1 から、本発明例のセラミックハニカム構造体の製造方法によれば、アイソスタティック強度及び耐熱衝撃性に優れたハニカム構造体を得られることがわかる。また、本発明の実施例 3 及び 4 の、外皮の厚さの不均一を小さくしたハニカム構造体によれば、特に耐熱衝撃性に優れたハニカム構造体の得られることが判る。

【0051】

【発明の効果】

以上、説明のとおり、本発明のハニカム構造体及びその製造方法によれば、成形時に外皮及びその近傍に発生する変形したセルを除去する工程を適切に選択することで、焼成時に割れが進展しにくく、ハニカム構造体の外周面に、外部との間の隔壁を有しない外部に開口する凹溝を確実に形成し、そのために外皮とハニカム本体とが剥離し難く、優れたアイソスタティック強度を有し、かつ周縁部の除去加工の効率が向上できるハニカム構造体を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

(a) 本発明の実施の形態 1 に係る工程図である。

(b) 本発明の実施の形態 2 に係る工程図である。

【図 2】

ハニカム構造体の斜視図である。

【図 3】

従来の技術における周縁部除去加工後の周縁部隔壁のカケを示す模式図である。

。

【図 4】

本発明の実施の形態に係わるハニカム焼成体の焼成台と当接した開口端面が除去されたハニカム構造体を示す概略図である。

(a) ハニカム乾燥体を焼成台に載置した状態を示す概略図。

(b) 焼成台に載置されたハニカム焼成体を示す概略図。

(c) ハニカム焼成体の焼成台と当接した開口端面が除去されたハニカム構造体を示す概略図である。

【図 5】

本発明の実施の形態に係わるハニカム乾燥体からハニカム焼成体に至る寸法変化の程度を予測し、該予測された寸法に従ってセラミックハニカム乾燥体周縁部の除去加工を行ったことを示す概略図である。

(a) 予測された寸法に従って除去加工されたハニカム乾燥体を焼成台に載置したことを示す概略図。

(b) 上記、乾燥体が焼成された状態を示す概略図。

【図 6】

本発明における外皮形成法を示す概略図である。

【符号の説明】

1：ハニカム構造体

2：外皮

4、34：隔壁

5、35：セル

31、31a：凹溝

40：ハニカム構造の焼成台

41：セラミックハニカム乾燥体

42：セラミックハニカム焼成体

43：焼成台に当接した端面が除去されたセラミックハニカム焼成体

44：焼成台に当接した開口端面

45：予測された寸法に従って周縁部が除去加工されたハニカム乾燥体

46：セラミックハニカム焼成体

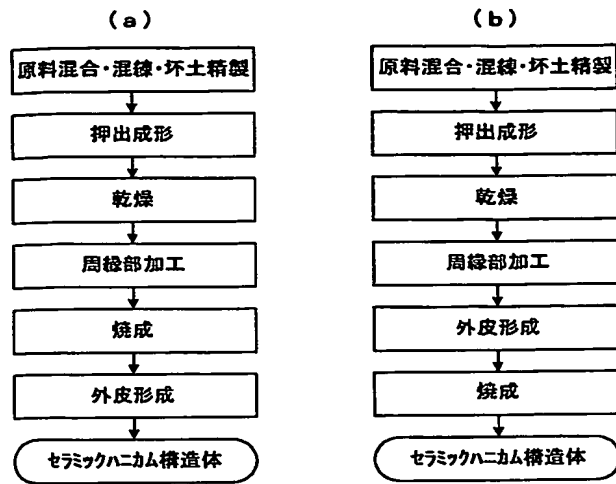
51：円盤状挟持用部材

52：外皮

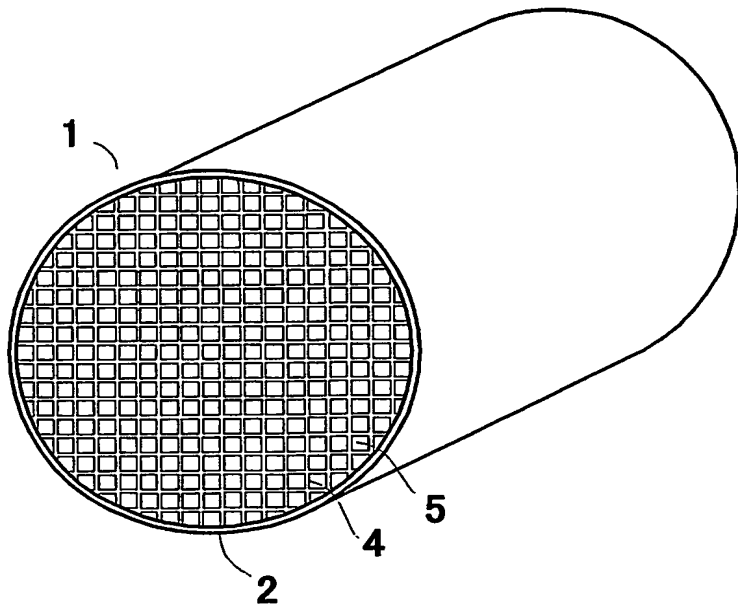
【書類名】

図面

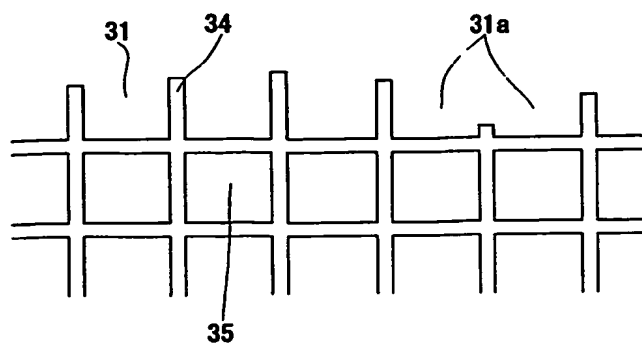
【図 1】



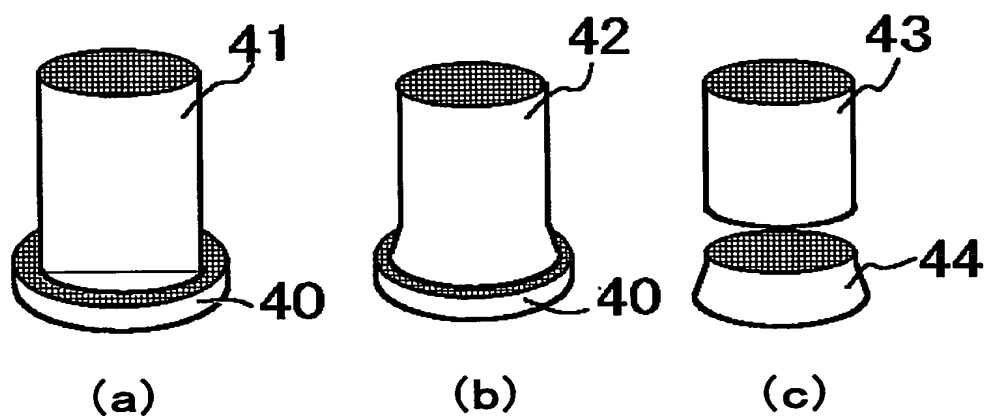
【図 2】



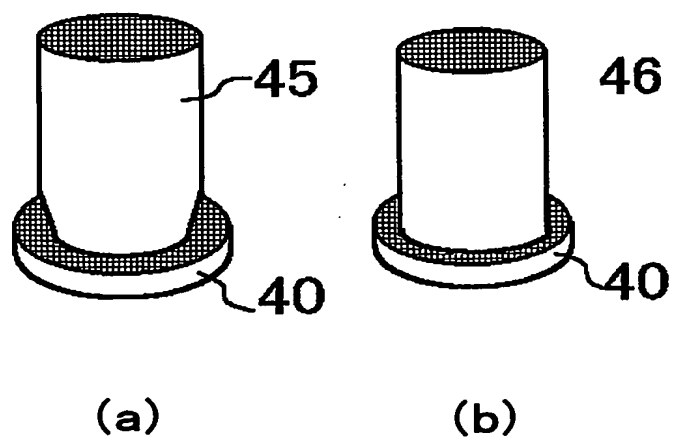
【図 3】



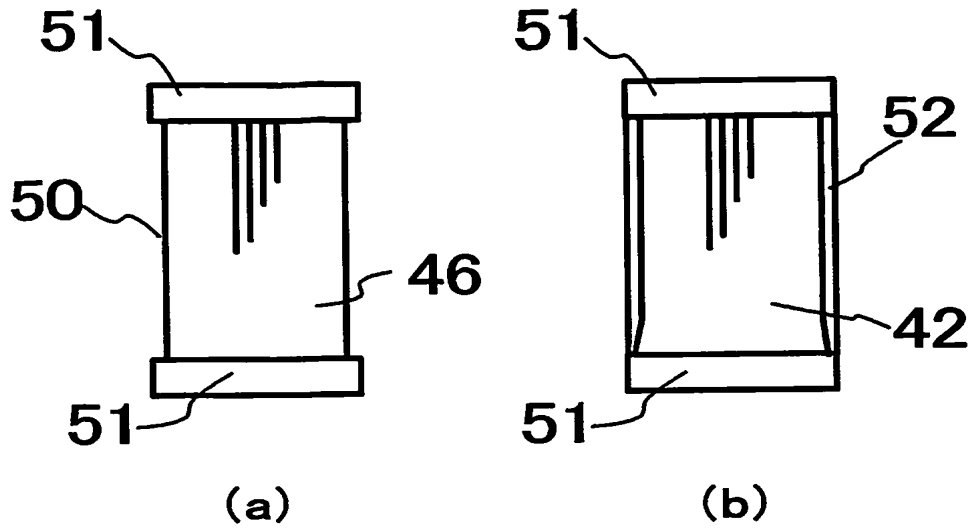
【図 4】



【図 5】



【図 6】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 成形時に外皮及びその近傍に発生する変形したセルを除去する工程を適切に選択することで、焼成時に割れが進展しにくく、ハニカム構造体の外周面に、外部との間の隔壁を有しない外部に開口する凹溝を確実に形成し、そのために外皮とハニカム本体とが剥離し難く、優れたアイソスタティック強度を有し、かつ周縁部の除去加工の効率が向上できるハニカム構造体の製造方法を得る。

【解決手段】 セラミック杯土を押出成形し、乾燥、焼成して得られる外皮を有するセラミックハニカム構造体であって、前記外皮と接するハニカム構造体の周縁部の一部は、焼成前に除去加工されたことを特徴とするセラミックハニカム構造体。

【選択図】 図1

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2002-355022
受付番号	50201850600
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成14年12月11日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成14年12月 6日
-------	-------------

次頁無

特願 2 0 0 2 - 3 5 5 0 2 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 5 0 8 3]

- | | |
|----------|-------------------------|
| 1. 変更年月日 | 1 9 9 0 年 8 月 1 0 日 |
| [変更理由] | 新規登録 |
| 住 所 | 東京都千代田区丸の内 2 丁目 1 番 2 号 |
| 氏 名 | 日立金属株式会社 |
| 2. 変更年月日 | 1 9 9 9 年 8 月 1 6 日 |
| [変更理由] | 住所変更 |
| 住 所 | 東京都港区芝浦一丁目 2 番 1 号 |
| 氏 名 | 日立金属株式会社 |